

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-138670

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 06-277513

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.11.1994

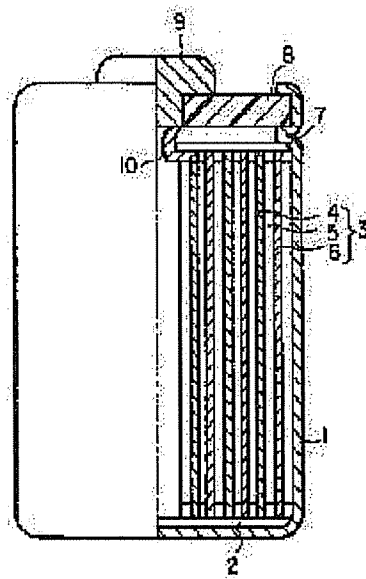
(72)Inventor : FUJIWARA MASAFUMI
YAMADA SHUJI
OSAKI TAKAHISA

(54) NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve charging and discharging cycle characteristic by making LiNiO_2 powder, which is a main component of a positive active material, contain one element selected from a prescribed metal group on at least the surface and coating the surface of the powder with the element layer with higher concentration.

CONSTITUTION: A negative electrode contains a compound which can absorb and desorb lithium ion and a positive electrode contains a positive active material consisting of mainly LiNiO_2 . The LiNiO_2 powder bears at least one element selected from groups of alkali metals except Li, alkaline earth metals, transition metals except Ni, group III, IV, V elements, and chalcogen elements on at least the surface. The surface of the LiNiO_2 is coated with a layer with higher concentration than that of the inner side. An insulating body 2 is put in the bottom part of a bottom-having container 1, an electrode unit 3 produced by laminating a negative electrode 4, a separator 5, and a positive electrode 6 in this order and is so stored in the container 1 as to position the negative electrode 6 outside of the stripe pattern. By using the LiNiO_2 , the stability of the crystal structure can be improved and ion exchange reaction can be suppressed.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-138670

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平6-277513

(22)出願日 平成6年(1994)11月11日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 藤原 雅史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 山田 修司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

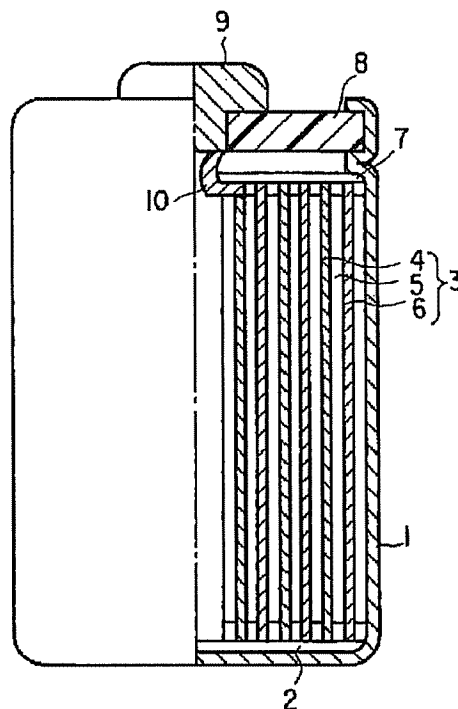
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池

(57)【要約】

【目的】 エネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性および保存特性の優れた非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【構成】 リチウムもしくはリチウム合金からなるか、またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極と、 LiNiO_2 を主体とする正極活物質を含む正極と、非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを備えた非水溶媒二次電池において、前記 LiNiO_2 粉末は、少なくとも表面にLi以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、Ni以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含み、かつ表面が内部に比べて前記元素濃度の高い層で覆われていることを特徴としている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムもしくはリチウム合金からなるか、またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極と、 LiNiO_2 を主体とする正極活物質を含む正極と、非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを備えた非水溶媒二次電池において、

前記 LiNiO_2 粉末は、少なくとも表面に Li 以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Ni 以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含み、かつ表面が内部に比べて前記元素濃度の高い層で覆われていることを特徴とする非水溶媒二次電池。

【請求項2】 前記元素は、その電気陰性度を E_M 、酸素の電気陰性度を E_O とした時、 E_O と E_M の ΔE の値がPaulingの電気陰性度値を用いると、

$$0.5 \leq \Delta E \leq 2.8$$

で表されることを特徴とする請求項1記載の非水溶媒二次電池。

【請求項3】 表面が前記元素濃度の高い層で覆われた LiNiO_2 粉末は、比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項1記載の非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水溶媒二次電池に関し、特に正極活物質を改良した非水溶媒二次電池に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、負極活物質としてリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を用いたリチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目されている。中でも、正極活物質として二酸化マンガニン (MnO_2)、フッ化炭素 [$(\text{CF})_x$]、塩化チオニル (SOCl_2) 等を用いた一次電池は既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】 更に、近年、VTR、通信機器、パーソナルコンピュータ等の各種の電子機器の小形、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とする非水溶媒二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】 非水溶媒二次電池は、負極にリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を用い、電解液としてプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジメチルカーボネート (DEC)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) などの非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 等のリチウム塩 (電解質) を溶解したもので構成されている。正極としては、層状化合物のインターカレーション、またはドーピング現象を利用した活物質が注目されている。

【0005】 前記層状化合物のインターカレーションを利用した例としては、カルコゲナイド化合物が比較的優れた充放電サイクル特性を有している。しかしながら、カルコゲナイド化合物は、起電力が低く、リチウム金属を負極として用いた場合でも実用的な放電電圧はせいぜい2V前後であり、非水溶媒二次電池の特徴の一つである高起電力という点を満足するものではなかった。

【0006】 一方、同様な層状構造を有する V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはドーピング現象を利用した LiMnO_4 などの金属酸化物系化合物は高起電力という特徴を有する点で注目されている。特に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 からなる正極は4V程度の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度が正極活物質あたりほぼ 1000 Wh/kg という大きな値を有する。

【0007】 しかしながら、前述した金属酸化物系化合物は充放電反応により結晶構造が変化し、体積膨脹および収縮を伴う。このため、充放電サイクルが進んで活物質同士の導電性または活物質と電極基板との導電性が低下する。その結果、分極が増大し、十分な充放電容量が得られなくなる。また、結晶構造の崩壊が起こり、それに伴って反応界面での抵抗が増加し、充放電反応の可逆性が低下する。さらに、前述した金属酸化物系化合物は水と穏やかに反応し、化合物中のリチウムイオンとプロトンとの間で置換が起こり、充放電容量が減少し、結果的には保存特性が低下するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、エネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性および保存特性の優れた非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる非水溶媒二次電池は、リチウムもしくはリチウム合金からなるか、またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む負極と、 LiNiO_2 を主体とする正極活物質を含む正極と、非水溶媒に電解質を溶解した電解液とを備えた非水溶媒二次電池において、前記 LiNiO_2 粉末は、少なくとも表面に Li 以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Ni 以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含み、かつ表面が内部に比べて前記元素濃度の高い層で覆われていることを特徴とするものである。このような前記元素濃度の高い層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末は結晶構造の安定性が著しく改善され

3

るため、前記 LiNiO_2 粉末を主体とする正極活物質を含む正極を備えた非水溶媒二次電池はサイクル特性および保存特性が向上される。

【0010】以下、本発明に係わる非水溶媒二次電池（例えば円筒形非水溶媒二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば不織布、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成される。

【0011】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央には嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0012】次に、前記正極4、前記負極6および電解液を具体的に説明する。

a) 正極4

前記正極4は、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。また、前記正極活物質を導電剤および結着剤と共に成形したペレット、または前記正極活物質を導電剤および結着剤と共に混練、シート化したシートを前記集電体に貼着することにより前記正極4を作製する。

【0013】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0014】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。前記正極活物質は、少なくとも表面に Li 以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Ni 以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含み、かつ表面が

4

内部に比べて前記元素濃度の高い層（以下、高濃度層と称す）で覆われた LiNiO_2 粉末を主体とする。

【0015】前記高濃度層で覆われた LiNiO_2 粉末は、平均径が2～20 μm であることが好ましい。前記高濃度層で覆われた LiNiO_2 粉末は、水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 、炭酸ニッケル (NiCO_3) 、硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ などのニッケル化合物と水酸化リチウム (LiOH) 、酸化リチウム (Li_2O) 、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 、硝酸リチウム LiNO_3 またはハロゲン化リチウムなどのリチウム塩との混合物に、 Li 以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Ni 以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含む化合物（以下、異種元素化合物と称す）のうちの少なくとも一つを混合した後、少なくとも二段階の加熱状態を履歴させるか、または LiNiO_2 粉末と前記異種元素化合物のうち少なくとも一つを混合した後、加熱させるか、いずれかにより反応させることにより製造される。前記混合物と前記異種元素化合物との混合に際し、これらの物質を硝酸、酢酸、硫酸のような酸、またはアンモニウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などのアルカリ溶液或いはメタノール、エタノール、アセトンのような有機溶媒に溶解した後、攪拌、混合してもよい。前記二段階の加熱状態を履歴させる場合には、1段目の加熱を酸素を含む雰囲気中、100～700℃で、2段目の加熱を同雰囲気中、300～950℃で行うことが好ましい。また、 LiNiO_2 粉末と前記異種元素化合物のうち少なくとも一つを混合した後の加熱は、酸素を含む雰囲気中で100～700℃で行うことが好ましい。

【0016】前記異種元素化合物は、その元素の特徴により次に挙げる効果をもたらす。

(1) LiNiO_2 結晶構造中に固溶または置換して充放電反応に伴う結晶構造変化を抑制し、結晶構造の崩壊を抑制する。

【0017】(2) LiNiO_2 粉末表面に純粋な LiNiO_2 と異なる化合物を形成し、粉末表面で起こり得る水との反応や電解液の分解を抑制する。前記(1)の効果が主に期待できる異種元素としては、 Li 以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Ni 以外の遷移金属、III族元素、IV族元素が挙げられる。これらの元素は、リチウムイオンの3bサイト、ニッケルイオンの3aサイトである六配位サイトまたは空位である四配位サイトに高圧・高温加熱などの特殊な処理を施さずに比較的容易に置換または固溶させることができる。ただし、3bサイトに置換された場合には、必然的に充放電可能なリチウムイオンの量が減少する。したがって、アルカリ金属、アルカリ土類金属を LiNiO_2 の前記原料に添加する場合にはリチウムイオンの全体量に対して10重量%以下、より好ましくは5重量%以下にすることが望ま

しい。また、結晶構造中に置換または固溶させるイオン半径が、置換される元素のイオン半径（リチウムイオン＝0.076nm、ニッケルイオン＝0.056nm）の2倍以下であることが好ましく、特にpaulingの電気陰性度の値（リチウム＝1.0、ニッケル＝1.8）に近似することが望ましい。異種元素のイオン半径とpaulingの電気陰性度の値との関係を下記表1、表2に示す。

【0018】

【表1】

【0019】

【表2】

族	元素	イオン半径 (nm)	電気陰性度値
アルカリ金属	Li	0.076	1.0
	Na	0.102	0.9
	K	0.138	0.8
アルカリ土類金属	Be	0.095	1.5
	Mg	0.072	1.2
	Ca	0.100	1.0
遷移金属	Ni	0.056	1.8
	Ti	0.067	1.5
	Zr	0.072	1.4
	V	0.064	1.6
	Nb	0.072	1.6
	Cr	0.045	1.6
	Mo	0.069	1.8
	Mn	0.056	1.5
	Fe	0.055	1.8
	Co	0.055	1.8
	Cu	0.073	1.9
	Ag	0.075	1.9
	Zn	0.074	1.6
	Cd	0.095	1.7

10

20

30

族	元素	イオン半径 (nm)	電気陰性度値
Ⅲ族元素	B	0.027	2.0
	Al	0.054	1.5
	Ga	0.062	1.6
	In	0.080	1.7
	Tl	0.089	1.8
Ⅳ族元素	Si	0.040	1.8
	Ge	0.053	1.8
	Sn	0.069	1.8
	Pb	0.078	1.8
Ⅴ族元素	P	0.044	2.1
	As	0.058	2.0
	Sb	0.076	1.9
	Bi	0.103	1.9
カルコゲン	O	0.138	3.5
	S	0.184	2.5

【0020】また、前記(2)の効果が主に期待できる異種元素としては、Ni以外の遷移金属、Ⅲ族元素、Ⅳ族元素、Ⅴ族元素、カルコゲンが挙げられる。遷移金属、Ⅲ族元素、Ⅳ族元素をLiNiO₂の前記原料に添加する場合には、LiNiO₂粉末表面の形状に影響を及ぼし、粉末の表面積が変化する。また、Ⅴ族元素、カルコゲンは酸素との置換によりリチウムイオンとプロトンとのイオン交換反応を抑制することができる。

【0021】したがって、LiNiO₂粉末表面に異種元素の高濃度層が形成されることにより、結晶構造の安定性が著しく改善されるため、前記LiNiO₂粉末を主体とする正極活物質を含む正極を備えた非水溶媒二次電池はサイクル特性および保存特性が向上される。ただし、異種元素の高濃度層は少なくとも前記(1)または(2)で示した効果を奏し、異種元素による置換または固溶、もしくは析出のうち少なくともいずれかの形態をとることが必要である。

【0022】以上のことから、異種元素化合物は前記表1および表2に挙げられる元素を少なくとも1種含むものが好ましい。特に、前記添加元素はその電気陰性度をE_Ⅱ、酸素の電気陰性度をE_Oとした時、E_OとE_ⅡのΔEの値がPaulingの電気陰性度値を用いると、0.5 ≤ ΔE ≤ 2.8で表されるものが合成の簡便さと前述した効果を達成する観点から好ましい。このような添加元素としては、アルカリ金属ではNa、アルカリ土類金属ではMg、遷移金属ではMn、Fe、Co、Zn、Ⅲ族元素ではB、Al、Ga、Ⅳ族元素ではSi、Ge、Sn、Ⅴ族元素ではP、カルコゲンではSが選ばれる。これらの元素は、1種または2種以上の形態で用いられる。

【0023】前記異種元素化合物としては、ホウ酸(H

2O₃)、ホウ酸リチウム(Li₂B₄O₇)、酸化ホウ素(B₂O₃)、テトラヒドリドホウ酸リチウム(LiBH₄)などのホウ酸化合物；水酸化アルミニウム[Al(OH)₃]、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、硝酸アルミニウム[Al(NO₃)₃]、リン酸アルミニウム(AlPO₄)、テトラヒドリドアルミニウム(LiAlH₄)、トリアエニルアルミニウム[Al(C₆H₅)₃]、ジフェニルアルミニウムヒドリド[AlH(C₆H₅)₂]、フェニルアルミニウムジヒドリド(AlH₂C₆H₅)、トリエチルアルミニウム[Al(C₂H₅)₃]などのアルミニウム化合物；一ケイ化三ホウ素(B₃Si)、一ケイ化六ホウ素(B₆Si)、ケイ酸(H₄SiO₄)、酸化水素化ケイ素[(Si₂O₄(OH)₂]、ケイ酸リチウム(Li₄SiO₄)、臭化ケイ素(Si₂Br₅)などのケイ素化合物；四酸化ニリン(P₂O₄)、五酸化ニリン(P₂O₅)、リン酸(H₃PO₄)、次亜リン酸(HPH₂O₂)、ピロリン酸(H₄P₂O₇)、リン酸水素にアンモニウム[(NH₄)₂HPO₄]、リン酸リチウム(Li₃PO₄)、リン酸二水素リチウム(LiH₂PO₄)、リン酸亜鉛[Zn₄(PO₄)₂・4H₂O]、リン酸コバルト[Co₃(PO₄)₂・8H₂O]、リン酸鉄(FePO₄・2H₂O)、リン酸二水素亜鉛[Zn(H₂PO₄)₂・2H₂O]、リン酸二水素マンガン[Mn(H₂PO₄)₂・2H₂O]、リン酸マンガン[Mn₃(PO₄)₂]などのリン化合物；硫化アルミニウム(Al₂S₃)、硫化アンモニウム[(NH₄)₂S]、二硫化マンガン(MnS₂)、二硫化鉄(FeS₂)、硫化コバルト(CoS)、硫化リチウム(Li₂S)、硫酸マンガン[MnSO₄・Mn₂(SO₄)₃]、硫酸リチウム(Li₂SO₄・H

2 O) などの硫黄化合物; 水酸化亜鉛 $[Zn(OH)_2]$ 、水酸化コバルト $[Co(OH)_2]$ 、水酸化ガリウム $[Ga_2O_3 \cdot xH_2O]$ 、水酸化鉄 $[Fe(OH)_3]$ 、水酸化マンガン $[Mn(OH)_2]$ などの水酸化物; 窒化亜鉛 (Zn_3N_2) 、窒化鉄 (Fe_2N) などの窒化物; ドデカカルボニル鉄 (Fe_3CO_{12}) 、トリカルボニルニッケル $\{[Co(CO)_3]_4\}$ 、ペンタカルボニルマンガン $\{[Mn(CO)_5]_2\}$ などのカルボニル錯体; 酸化鉄 (Fe_2O_3) 、酸化マンガン $(MnO_2 \cdot H_2O)$ 、三酸化硫黄 (SO_3) などの酸化物; 硝酸亜鉛 $[Zn(NO_3)_2]$ 、硝酸ガリウム $[Zn(NO_3)_2]$ 、硝酸コバルト $[Co(NO_3)_2]$ 、硝酸鉄 $[Ga(NO_3)_3]$ 、硝酸マンガン $[Mn(NO_3)_2]$ などの硝酸塩; から選ばれる少なくとも一つを挙げることができる。

【0024】前記 $LiNiO_2$ 粉末を表面から深さ方向に添加した異種元素の濃度は、XPS、オージェ電子分光法などにより測定することが可能である。前記粉末表面から 1.0 μm 程度の深さまでの部分で添加した元素の濃度がニッケル元素に対して 5% 以上、より好ましくは 10% 以上であることが望ましい。前記 $LiNiO_2$ 粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素のニッケル原子に対する比率を後述する実施例において具体的な特性図として示す。

【0025】前記 $LiNiO_2$ 粉末は、添加する異種元素、化合物の種類、添加する量、合成条件（加熱温度、時間、雰囲気等）の違いにより異種元素がリチウムイオンの 3b サイト、ニッケルイオンの 3a サイトである六配位サイトまたは空位である四配位サイトに置換可能であることは既に述べた。異種元素の置換により $LiNiO_2$ ($\alpha-NaFeO_2$ 構造) の単位体積は収縮または膨脹する。図 2 は、添加したホウ素元素と格子定数の変化との関係を示す特性図である。この図 2 から添加元素（例えばホウ素）の濃度に比例して a 軸長さは 0.285 ~ 0.291 nm、c 軸長さは 1.412 ~ 1.428 nm の範囲で変化することがわかる。格子定数と結晶中のリチウムイオンの拡散のし易さとの間には密接な関係があり、格子が広げられることによってリチウムイオンの拡散が容易になることが予想される。ただし、置換された元素の量、サイトによっては反応抵抗を増加させ、十分な充放電容量が得られなくなる場合がある。したがって、前記 $LiNiO_2$ 粉末は添加異種元素の濃度がニッケル原子 100 に対して 1 ~ 10、添加異種元素による化合物からなる高濃度層の厚さは結晶構造の安定性、反応抵抗の低減化を考慮して 0.1 ~ 1.0 μm 、より好ましくは 0.1 ~ 0.5 μm にすることが好ましい。また、リチウムイオンの拡散のし易さと結晶構造の安定性、反応抵抗の低減化を考慮して前記格子定数は a 軸長さを 0.286 ~ 0.289 nm、c 軸長さを 1.410 ~ 1.423 nm の範囲にすることが好ましい。

【0026】前記高濃度層で覆われた $LiNiO_2$ 粉末表面の比表面積を測定すると、添加された異種元素の量の増大に従って比表面積が増加した後、減少するという極大値をとる。このように比表面積は、前記 $LiNiO_2$ 粉末の高濃度層の形成状態の目安になる。前記高濃度層で覆われた $LiNiO_2$ 粉末は、比表面積が 0.5 ~ 2 m^2/g であることが好ましい。前記比表面積を 0.5 m^2/g 未満にすると、反応面積の減少により充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記比表面積が 2 m^2/g を越えると電解液の分解反応が起き易くなり、充放電容量が減少する恐れがある。さらに、前記 $LiNiO_2$ 粉末表面において局所的な過充電反応や過放電反応が起こり易くなり、結晶構造の崩壊を招く恐れがある。

【0027】b) 負極 6

前記負極 6 は、リチウムもしくはリチウム合金からなるか、またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含む。

【0028】前記リチウム合金としては、例えば $LiAl$ 、 $LiPb$ 、 $LiSn$ 、 $LiBi$ 等を挙げることができる。前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物としては、例えばリチウムイオンをドーブしたポリアセタール、ポリアセチレン、ポリピロールなどの導電性高分子、リチウムイオンをドーブした有機物焼結体からなる炭素材等を挙げることができる。

【0029】前記炭素質物質は、その原料および焼成法により特性が相当異なる。例えば、黒鉛炭素、黒鉛結晶部と非結晶部が混在したような炭素、結晶層の積層に規則性のない乱層構造をとる炭素材などを挙げることができる。

【0030】前記炭素材を含む負極は、具体的には次のような方法により作製される。前記炭素材に結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより前記正極を作製する。また、前記炭素材を結着剤と共に成形したペレット、または前記炭素材を結着剤と共に混練、シート化したシートを前記集電体に貼着して前記負極を作製する。

【0031】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDE)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。

【0032】前記炭素材および結着剤の配合割合は、炭素材 90 ~ 98 重量%、結着剤 2 ~ 10 重量% の範囲にすることが好ましい。特に、前記炭素材は負極 6 を作製した状態で 5 ~ 20 mg/cm^2 の範囲にすることが好ましい。

【0033】前記集電体としては、例えば銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

c) 電解液

前記電解液は非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。

【0034】前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジメトキシプロパンから選ばれる1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

【0035】前記電解質としては、例えばホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、四塩化アルミニウムリチウム (LiAlCl_4) から選ばれる1種または2種以上のリチウム塩を挙げることができる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~1.5モル/lにすることが好ましい。

【0036】以上説明した本発明によれば、少なくとも表面にLi以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、Ni以外の遷移金属、III族元素、IV族元素、V族元素およびカルコゲンの群から選ばれる少なくとも1つの元素を含み、かつ表面が内部に比べて前記元素濃度の高い層（高濃度層）で覆われている LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いることにより、充放電反応に伴う結晶構造の崩壊を抑制し、保存時の水との反応を抑制できたため、エネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性、保存性の優れた非水溶媒二次電池を得ることができる。

【0037】すなわち、前記高濃度層で LiNiO_2 粉末を覆うことによって、 LiNiO_2 粉末の結晶構造の安定性が図られるため、充放電反応に伴う結晶構造の崩壊を抑制し、分極の増加を抑え、ひいては電解液の分解反応も抑制できる。その結果、前記 LiNiO_2 粉末を正極活物質として含む正極を備えた非水溶媒二次電池の充放電サイクル特性を著しく向上することができる。

【0038】また、前記高濃度層は LiNiO_2 粉末表面と大気中の水分との反応を抑制し、 LiNiO_2 結晶中のリチウムイオンとプロトンとの置換反応が起こり難くなるため、保存中に LiNiO_2 結晶表面のリチウムがプロトンと置換されて高抵抗層が形成されることに伴う充放電容量の低下を解消することができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

(実施例1) まず、 LiNiO_2 粉末とホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とをB:Niのモル比が1:2.0になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、420℃あて1時間処理した。得られた生成物を

オージェ電子分光法により測定した。その結果、平均粒径10μmの生成物粒子の表面から0.5μmの深さに亘って主に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 B_2O_3 からなるホウ素化合物の層が表面に形成されていることが確認された。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は、350~400℃の温度で再結晶化が起こるため、 LiNiO_2 粉末表面でホウ素酸化物が形成されたものと予想される。また、前記 LiNiO_2 粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素（ホウ素）のニッケル原子に対する比率を測定したところ、図2の特性線Aに示すように表面ほどホウ素の濃度が高いことがわかった。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。つづいて、前記ホウ素酸化物層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末91重量%、アセチレンブラック3.5重量%、黒鉛3.5重量%およびエチレン-プロピレン-ジエン共重合体2重量%からなる混合物をトルエンでペースト状にした後、ステンレス箔に塗布し、乾燥、ロールプレスを行って正極を作製した。

【0040】また、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下で3000℃にて黒鉛化し、さらに2400℃の塩素ガス雰囲気下で熱処理して黒鉛化炭素粉末を調製した。つづいて、前記黒鉛化炭素粉末98重量%およびエチレン-プロピレン-ジエン共重合体2重量%からなる混合物をトルエンでペースト状にした後、銅箔に塗布し、乾燥、ロールプレスを行って負極を作製した。

【0041】前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0042】さらに、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率50:50）に LiPF_6 を1.0モル/l溶解して電解液を調製した。前記各電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示すの円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0043】（実施例2）水酸化ニッケル粉末 [$\text{Ni}(\text{OH})_2$] と水酸化リチウム (LiOH) とホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とをLi:Ni:Bのモル比が1:1:0.05になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、380~480℃の温度で1時間保持し、700℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10μmのホウ素添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、実施例1と同様に LiNiO_2 粉末表面においてホウ素濃度が表面から0.5μm以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5μmの高濃度表面層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表

面積を下記表3に示す。

【0044】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0045】(実施例3)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}$ のモル比が $1:1:0.05$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 300°C の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてアルミニウム濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。また、前記 LiNiO_2 粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素(アルミニウム)のニッケル原子に対する比率を測定したところ、図2の特性線Bに示すように表面ほどアルミニウムの濃度が高いことがわかった。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0046】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0047】(実施例4)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と臭化ケイ素 (Si_2Br_6) とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Si}$ のモル比が $1:1:0.05$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 240°C の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ のケイ素添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてケイ素濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0048】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0049】(実施例5)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) とリン酸リチウム (Li_3PO_4) とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{P}$ のモル比が $1:1:0.05$ になるように配合し、乳鉢にて十分に

混合した後、酸素気流中、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ のリン添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてリン濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0050】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0051】(実施例6)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と硫酸リチウム $(\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O})$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{S}$ のモル比が $1:1:0.05$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 $450\sim 500^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ の硫酸添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面において硫酸濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0052】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0053】(実施例7) LiNiO_2 粉末と硝酸マンガガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ とを $\text{Mn}:\text{Ni}$ のモル比が $1:20$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 $250\sim 400^\circ\text{C}$ の温度で1時間熱処理を行った。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiNiO_2 粉末表面においてマンガガン濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0054】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0055】(実施例8)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}$ のモル

比が1:1:0.05になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、700℃の温度で1時間保持し、800~900℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 μm のコバルト添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてコバルト濃度が表面から0.5 μm 以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5 μm の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0056】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0057】(実施例9)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Fe}$ のモル比が1:1:0.05になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、500℃の温度で1時間保持し、700℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10 μm の鉄添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面において鉄濃度が表面から0.5 μm 以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5 μm の高濃度層が形成されていることが確認された。また、前記 LiNiO_2 粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素(鉄)のニッケル原子に対する比率を測定したところ、図2の特性線Cに示すように表面ほど鉄の濃度が高いことがわかった。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0058】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0059】(実施例10)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化亜鉛 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Zn}$ のモル比が1:1:0.05になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、100~200℃の温度で1時間保持し、700℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10 μm の亜鉛添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面において亜鉛濃度が表面から0.5 μm 以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5 μm の高濃度層が形成されていることが

確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0060】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0061】(実施例11)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と硫酸ガリウム $[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Ga}$ のモル比が1:1:0.05になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、500~550℃の温度で1時間保持し、700℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10 μm のガリウム添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてガリウム濃度が表面から0.5 μm 以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5 μm の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0062】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0063】(実施例12)水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) とホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ とを $\text{LiOH}:\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Al}(\text{OH})_3$ のモル比が1:1:0.02:0.03になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、300~480℃の温度で1時間保持し、700℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10 μm のホウ素・アルミニウム添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてホウ素濃度およびアルミニウム濃度が表面から0.5 μm 以上の内部に比較して高い、厚さ0.1~0.5 μm の高濃度層が形成されていることが確認された。また、前記 LiNiO_2 粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素(ホウ素およびアルミニウム)のニッケル原子に対する比率を測定したところ、図2の特性線Dに示すように表面ほどホウ素およびアルミニウムの濃度が高いことがわかった。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0064】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

17

【0065】（実施例13）水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ と水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ とを $\text{LiOH}:\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Co}(\text{OH})_2$ のモル比が $1:1:0.02:0.03$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 300°C の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム・コバルト添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてアルミニウム濃度およびコバルト濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0066】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0067】（実施例14）水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム (LiOH) と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ と水酸化鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}:\text{Fe}$ のモル比が $1:1:0.05$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持し、 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム・鉄添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてアルミニウム濃度および鉄濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0068】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0069】（実施例15）水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム $(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ と水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ と硝酸マンガ
ン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}:\text{Mn}$ のモル比が $1:1:0.02:0.03$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 300°C の温度で1時間保持し、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持し、さらに 700°C の温度で5時間熱処理を行った。このような三段階の加熱状態を履歴させることによ

18

り平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミニウム・マンガン添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面においてアルミニウム濃度およびマンガン濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0070】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0071】（実施例16）水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ と水酸化リチウム $(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ と水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ と水酸化鉄 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ とを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Fe}$ のモル比が $1:1:0.02:0.03$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 500°C の温度で1時間保持し、 $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ の鉄・コバルト添加 LiNiO_2 粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、 LiNiO_2 粉末表面において鉄濃度およびコバルト濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0072】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0073】（実施例17） LiNiO_2 粉末水と硝酸マンガ
ン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ と水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ とを $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni}$ のモル比が $0.5:0.5:2.0$ になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、 $250\sim 500^\circ\text{C}$ の温度で1時間保持し、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で5時間熱処理を行った。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiNiO_2 粉末表面においてマンガン濃度およびコバルト濃度が表面から $0.5\mu\text{m}$ 以上の内部に比較して高い、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の高濃度層が形成されていることが確認された。さらに、得られた LiNiO_2 粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0074】得られた高濃度層で表面が覆われた LiNiO_2 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0075】（実施例18）水酸化ニッケル粉末 $[\text{Ni}$

(OH)₂] と水酸化リチウム (LiOH・H₂O) と水酸化アルミニウム [Al(OH)₃] と硝酸マンガン [Mn(NO₃)₂] とを Li:Ni:Co:Al:Mn のモル比が 1:1:0.02:0.02 になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、300℃の温度で1時間保持し、700℃～900℃の温度で5時間熱処理を行った。このような二段階の加熱状態を履歴させることにより平均粒径10μmのアルミニウム・マンガン添加LiNiO₂粉末を合成した。得られた生成物をオージェ電子分光法により測定した。その結果、LiNiO₂粉末表面においてアルミニウム濃度およびマンガン濃度が表面から0.5μm以上の内部に比較して高い、厚さ0.1～0.5μmの高濃度層が形成されていることが確認された。また、前記LiNiO₂粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素（アルミニウムおよびマンガン）のニッケル原子に対する比率を測定したところ、図2の特性線Eに示すように表面ほどアルミニウムおよびマンガンの濃度が高いことがわかった。さらに、得られたLiNiO₂粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0076】得られた高濃度層で表面が覆われたLiNiO₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0077】（実施例19、20）実施例2、3と同様にして合成したLiNiO₂粉末をそれぞれ空气中、室温で6か月間放置した。これらのLiNiO₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した

図1に示す2種の円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0078】（比較例1）水酸化ニッケル粉末 [Ni(OH)₂] と水酸化リチウム (LiOH) とを Li:Ni のモル比が 1:1 になるように配合し、乳鉢にて十分に混合した後、酸素気流中、700℃の温度で5時間熱処理を行った。得られた生成物をX線回折法により測定した。その結果、LiNiO₂相が形成されていることが確認された。さらに、得られたLiNiO₂粉末のa軸長さ、c軸長さおよび比表面積を下記表3に示す。

【0079】得られたLiNiO₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

（比較例2）比較例1と同様にして合成したLiNiO₂粉末を空气中、室温で6か月間放置した。このLiNiO₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0080】得られた実施例1～18および比較例1の非水溶媒二次電池について、充電を4.1Vまで定電流400mAで行った後、さらに4.1Vの定電圧でトータル3時間行い、3.0Vまで400mAの電流で放電するまで充電し、3.0Vまで400mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、初期容量に対して80%低下した時のサイクル数を測定した。その結果を下記表3に示す。

【0081】

【表3】

	a 軸 長 さ (nm)	c 軸 長 さ (nm)	比 表 面 積 (m ² g ⁻¹)	サイクル数
実施例1	0.288	1.417	0.862	1000
実施例2	0.289	1.423	0.674	1000
実施例3	0.289	1.418	0.732	1000
実施例4	0.290	1.421	0.788	850
実施例5	0.287	1.422	1.012	800
実施例6	0.286	1.419	1.204	850
実施例7	0.289	1.420	0.665	950
実施例8	0.286	1.422	0.637	1000
実施例9	0.289	1.420	0.678	900
実施例10	0.289	1.417	0.728	900
実施例11	0.290	1.416	0.931	850
実施例12	0.291	1.418	0.629	950
実施例13	0.287	1.421	1.004	1000
実施例14	0.290	1.419	0.862	950
実施例15	0.289	1.420	0.754	850
実施例16	0.289	1.423	0.953	900
実施例17	0.291	1.422	0.813	900
実施例18	0.290	1.421	0.832	850
比較例1	0.288	1.419	0.617	500

前記表3から明らかなように実施例1～18の非水溶媒二次電池は、比較例1の二次電池に比べてサイクル特性が優れていることが分かる。

【0082】又、実施例1～3、19、20および比較例1、2の非水溶媒二次電池について、充電を4.1Vまで定電流400mAで行った後、さらに4.1Vの定電圧でトータル3時間行い、3.0Vまで400mAの電流で放電するまで充電し、3.0Vまで400mAの電流で放電する充放電を繰り返し行って各電池の各サイクルでの放電容量をそれぞれ測定した。その結果を図4に示す。

【0083】図4から明らかなように、本発明の非水溶媒二次電池は実施例2、3で合成したLiNiO₂粉末を正極活物質として用いた場合と実施例19、20のように前記各LiNiO₂粉末をそれぞれ空气中、室温で6か月間放置したものを正極活物質として用いた場合でも充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が抑えられ、良好な充放電サイクル特性を有すると共に高い保存性能を有することがわかる。これは、高濃度層で表面が覆われたLiNiO₂粉末は結晶構造が安定し、充放電サイクルによる結晶構造の変化が抑制され、かつ水分との反応性も抑制されたために充放電サイクル特性および保存性能が向上したものと考えられる。

【0084】これに対し、比較例1の非水溶媒二次電池は充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が著し

く、さらに比較例1で合成したLiNiO₂粉末を空气中、室温で6か月間放置したものを正極活物質として用いた比較例2の二次電池では充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下がさらに顕著になり、保存性が劣ることがわかる。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によればエネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性および保存特性の優れた非水溶媒二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる円筒形非水溶媒二次電池を示す部分断面図。

【図2】ホウ素添加量とLiNiO₂粉末の格子定数との関係を示す特性図。

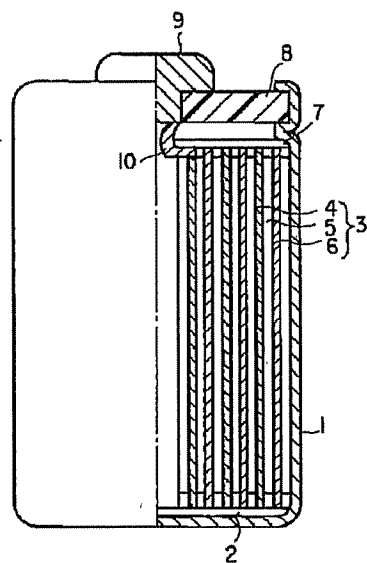
【図3】実施例1、3、9、12、18で合成されたLiNiO₂粉末の表面から深さ方向に亘る添加元素のニッケル原子に対する比率を示す特性図。

【図4】実施例1～3、19、20および比較例1、2の非水溶媒二次電池における充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図。

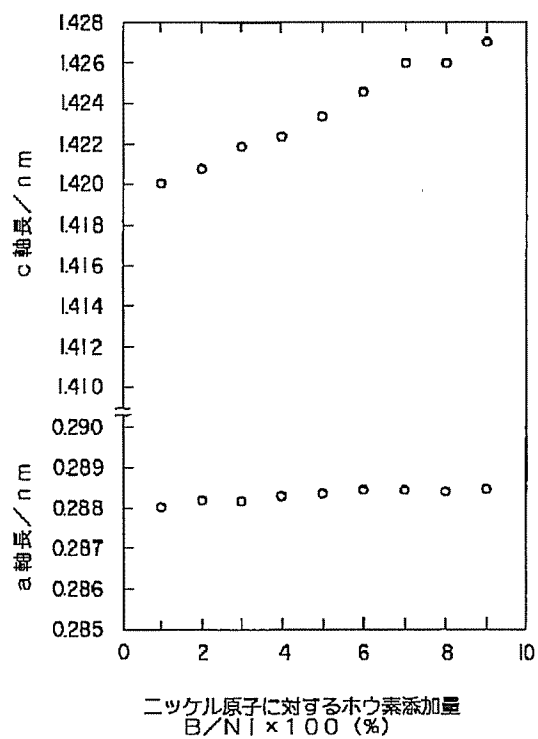
【符号の説明】

1…容器、3…電極群、4…正極、5…セパレータ、6…負極、8…封口板、9…正極端子。

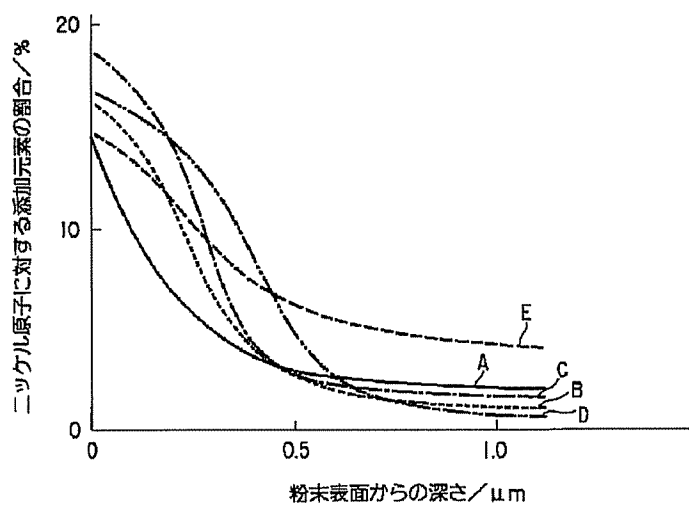
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

